

DERWENT-ACC-NO: 2003-452112

DERWENT-WEEK: 200343

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Crystalline microporous alkali-metal
metallo-silicate,
composition, e.g. used as absorbent, has specific
positive metal skeletal structure comprising silicate and
ion, and shows X-ray diffraction peaks with
characteristic strengths

PRIORITY-DATA: 2001JP-0186502 (June 20, 2001)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|-----------------|----------------|----------|
| PAGES MAIN-IPC | | |
| JP 2003073115 A | March 12, 2003 | N/A |
| 011 C01B 039/00 | | |

INT-CL (IPC): B01J020/18, B01J020/30 , C01B039/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003073115A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Crystalline microporous alkali-metal metallo-silicate has specific composition, skeletal structure comprising silicate and positive metal ion. The metallo-silicate shows X-ray diffraction peaks with middle relative strength at diffraction face distance (d) values, such as 8.26 plus or minus 0.2, peak with strong relative strength at (d) values, such as 6.92 plus or minus 0.1, and peak with very strong relative strength at (d) values, such as 10.18 plus or minus 0.3.

DETAILED DESCRIPTION - A crystalline microporous alkali-metal metallo-silicate has chemical composition with the formula: $((\text{SiO}_2)(1-x) \cdot (\text{T}(2/n)\text{O})x \cdot (\text{TMA}_2\text{O})y \cdot (\text{M}_2\text{O})z \cdot (\text{H}_2\text{O})w)$

TMA = tetraalkyl ammonium positive ion;

T = positive metal ion with a valency of 2-5;

n = valency of positive metal ion;

M = alkali metal positive ion such as sodium, lithium or potassium;

x = 0-1;

y = 0.05-0.2;

y = 0.02-0.25; and

w = 0-2.

The metallosilicate has a skeletal structure comprising a silicate and a positive metal ion. The metallosilicate shows peak in powder X-ray diffraction pattern, with middle relative strength at diffraction face distance (d) of 8.26 plus or minus 0.2, 7.28 plus or minus 0.15, 5.60 plus or minus 0.05, 5.03 plus or minus 0.05, 3.10 plus or minus 0.04, 3.05 plus or minus 0.04, 2.97 plus or minus 0.04, 8.29 plus or minus 0.15, 6.50 plus or minus 0.08, 4.85 plus or minus 0.04 and 4.58 plus or minus 0.04. The metallosilicate shows peak with strong relative strength at diffraction face distance of 6.92 plus or minus 0.1, 6.36 plus or minus 0.1, 5.77 plus or minus 0.1, 4.83 plus or minus 0.04, 4.68 plus or minus 0.04, 4.35 plus or minus 0.04, 4.22 plus or minus 0.04, 3.64 plus or minus 0.04, 3.60 plus or minus 0.04, 3.30 plus or minus 0.04, 3.20 plus or minus 0.04, 6.12 plus or minus 0.04, 5.51 plus or minus 0.04, 4.45 plus or minus 0.04, 4.35 plus or minus 0.04, 4.10 plus or minus 0.04, 3.87 plus or minus 0.04, 3.68 plus or minus 0.04, 3.31 plus or minus 0.04 and 3.25 plus or minus 0.04. The metallosilicate shows peak with very strong relative strength at diffraction face distance of 10.18 plus or minus 0.3, 4.14 plus or minus 0.04, 3.91 plus or minus 0.04, 3.79 plus or minus 0.04, 3.47 plus or

minus

0.04, 9.11 plus or minus 0.3, 6.85 plus or minus 0.1 and 3.43 plus or minus 0.03.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for;

(1) A separation absorbent comprising the above crystalline microporous alkali-metal metallocsilicate; and

(2) A method of manufacture of the above crystalline microporous alkali-metal metallocsilicate, which involves heating crystalline layered alkali-metal metallocsilicate containing an interlayer agent in its interlayers.

USE - For use as absorbent, shape-selectivity solid catalyst, ion exchanger and chromatography filler.

ADVANTAGE - The crystalline microporous alkali-metal metallocsilicate is efficiently synthesized from a layered silicate compound. The metallocsilicate has pore of a molecular level in a regular sequence, and has a three dimensional structure. Various oxide clusters and organic crosslinking agents are introduced, and an interlayer crosslinking can be performed. The building unit of zeolite is built by condensing interlayer terminal silanol groups, and hence atoms are stably held in the interlayer, and a highly functional porous material is obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-73115

(P2003-73115A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ノート* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 1 B 39/00 | | C 0 1 B 39/00 | 4 G 0 6 6 |
| B 0 1 J 20/18 | | B 0 1 J 20/18 | E 4 G 0 7 3 |
| 20/30 | | 20/30 | |

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-177685 (P2002-177685)
(22) 出願日 平成14年6月18日 (2002.6.18)
(31) 優先権主張番号 特願2001-186502 (P2001-186502)
(32) 優先日 平成13年6月20日 (2001.6.20)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1
(72) 発明者 清住 嘉道
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号
独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
ンター内
(74) 代理人 100102004
弁理士 須藤 政彦

最終頁に続く

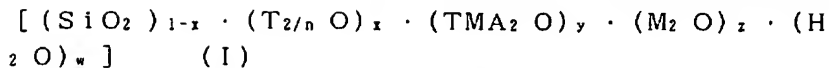
(54) 【発明の名称】 結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート化合物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤等に用いることのできる新規な結晶性マイクロポーラスメタロアルカリシリケート及びこれらの化合物を層状ケイ酸塩から効率よく合成する新規合成法を提供する。

【解決手段】 結晶性層状ケイ酸塩層間中にテトラアルキルアンモニウム陽イオンなどの層間作用剤を介在させた後、焼成することにより新規な結晶性マイクロポーラスメタロアルカリシリケートを得る。

【特許請求の範囲】



(式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、Tは価数が2以上5以下の金属陽イオン、nはTで表される金属陽イオンの価数、MはNa、K、Liなどのアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 1.0$ 、yは $0.05 \leq y \leq 0.2$ 、zは $0.02 \leq z \leq 0.25$ 、wは $0 \leq w \leq 2.0$ の数である。)で表され、シリケート及びTからなる骨格構造を有し、かつ粉末X線回折パターンにおけるdの回折面間隔が少なくとも下記表1-1又は表1-2に記載されたものであることを特徴とする結晶性マイクロポラスアルカリ金属メタロシリケート。

【表1】

表 1-1

| d | 相對強度 |
|-------------|------|
| 10.18 ± 0.3 | vs |
| 8.26 ± 0.2 | m |
| 7.28 ± 0.15 | m |
| 6.92 ± 0.1 | s |
| 6.36 ± 0.1 | s |
| 5.77 ± 0.1 | s |
| 5.60 ± 0.05 | m |
| 5.03 ± 0.05 | m |
| 4.83 ± 0.04 | s |
| 4.68 ± 0.04 | s |
| 4.35 ± 0.04 | s |
| 4.22 ± 0.04 | s |
| 4.14 ± 0.04 | vs |
| 3.91 ± 0.04 | vs |
| 3.79 ± 0.04 | vs |
| 3.64 ± 0.04 | s |
| 3.60 ± 0.04 | s |
| 3.47 ± 0.04 | vs |
| 3.30 ± 0.04 | s |
| 3.20 ± 0.04 | s |
| 3.10 ± 0.04 | m |
| 3.05 ± 0.04 | m |
| 2.97 ± 0.04 | m |

【表2】

表1-2

| d | 相對強度 |
|-------------|------|
| 9.11 ± 0.3 | vs |
| 8.29 ± 0.15 | m |
| 6.85 ± 0.1 | vs |
| 6.50 ± 0.08 | m |
| 6.12 ± 0.05 | s |
| 5.51 ± 0.04 | s |
| 4.85 ± 0.04 | m |
| 4.58 ± 0.04 | m |
| 4.45 ± 0.04 | s |
| 4.35 ± 0.03 | s |
| 4.10 ± 0.03 | s |
| 3.87 ± 0.03 | s |
| 3.68 ± 0.03 | s |
| 3.43 ± 0.03 | vs |
| 3.31 ± 0.03 | s |
| 3.25 ± 0.03 | s |

(表中、dは面間隔を表わす。また、m=中位相対強度、s=強い相対強度、vs=極めて強い相対強度を意味する。)

【請求項2】 ケイ素8員環以上の大きさの開口部を有※50

* * 【請求項1】 化学組成が下記一般式（I）

※する細孔を有することを特徴とする請求項1記載の結晶性マイクロポラスアルカリ金属メタロシリケート。

【請求項3】 前記一般式（I）中のTがB、Al、Ga、Ti、Fe、V、Co、Sn、Zn、Mn、Ni、Cu及びCrから選ばれた少なくとも一種の金属陽イオンである請求項1記載の結晶性マイクロボラスアルカリ金属メタロシリケート。

【請求項4】 前記一般式（I）中のxが0である請求項3記載の結晶性マイクロポラスアルカリ金属メタロシリケート。

【請求項5】 前記一般式（I）中のMがNaである請求項3記載の結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

【請求項6】 請求項1乃至5の何れかに記載の結晶性ミクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートからなる分離吸着剤。

20 【請求項7】 結晶性層状アルカリ金属メタロシリケートの層間に層間作用剤を含有させ、次いで加熱することを特徴とする結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法。

【請求項8】 上記加熱反応が水の不存在下で行われることを特徴とする請求項7記載の結晶性マイクロポラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法。

【請求項9】 結晶性マイクロポラスアルカリ金属メタロシリケートが、請求項1乃至5から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項6又は7記載の結晶性マイクロポラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法。

【請求項10】 層間作用剤が、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などの四級アルキルアンモニウム塩及びアミン類、ホスホニウムイオン (R_4P^+ : Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリアル基) から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項6乃至8の何れかに記載の結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤等に用いることのできる新規な結晶性マイクロポラスアルカリ金属メタロシリケート及びその製造方法に関するものである。

【0002】

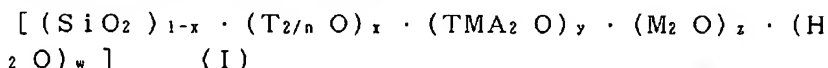
【従来の技術】ゼオライトは、規則的に配列したマイクロ孔を有し、一般に、耐熱性が高く、化学的にも安定なも

のが数多く得られることから、様々な分野で利用されている。このゼオライトの骨格構造は、Siの一部がAlに置換したアルミノシリケートであり、分子オーダー（3-10Å）の細孔を有し、立体選択的な吸着作用を持つことよりモレキュラーシーブ（分子ふるい）としての機能を有する。

【0003】数十種類の天然に産出するゼオライトの他に、これまでに多種のゼオライトが合成されており、触媒、分離吸着剤、イオン交換剤等の分野で幅広く用いられている。また、アルミニウムを含まない純粋なシリケート骨格を有するシリカライトは高い疎水性を有し分離吸着剤として用いられる。また、B、Ga、Ti、Fe、V、Co、Sn、Zn、Mn、Cr等の元素でアルミニウムを置換したメタロシリケートも多種知られており、骨格置換元素の種類及び置換量により固体酸性や触媒活性等が発現し、主に固体触媒として広く利用されている。

【0004】これらのゼオライトは、一般に、水熱合成法、すなわち、大量の水とアルミニウム源、シリカ源、アルカリ金属及びアミン類などの有機結晶化調整剤（生成するゼオライトの細孔径を決定する鋳型剤）を所望のゼオライト組成になるように調合し、オートクレーブ等の圧力容器にそれらを封じ込めて、加熱することにより、自己圧下で製造されている。

【0005】しかしながら、この水熱合成法では、水との相互作用や溶解度の関係から、使用できる有機結晶化調整剤には限界があった。また、大量の水が存在するために、せっかく生成したゼオライトが一部分解し、結果*



（式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、Tは価数が2以上5以下の金属陽イオン、nはTで表される金属陽イオンの価数、MはNa、K、Liなどのアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 1.0$ 、yは $0.05 \leq y \leq 0.2$ 、zは $0.02 \leq z \leq 0.25$ 、wは $0 \leq w \leq 2.0$ の数である。）で表され、シリケート及びTからなる骨格構造を有し、かつ粉末X線回折パターンにおけるdの回折面間隔が少なくとも下記表1-又は表1-2に記載されたものであることを特徴とする結晶性マイクロポラスアルカリ金属メタロシリケートが提供される。

【0009】

【表3】

※

*としてゼオライトを得るのに長時間を要したり、更に、原料の層状ケイ酸塩構造が壊れたりして、層状ケイ酸塩の基本構造を保持した構造のゼオライトを得ることができなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の欠点を克服したものであり、その第一の目的は、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤等として有用な新規な結晶性マイクロポラスアルカリ金属シリケートを提供することであり、第二の目的は、水熱反応を利用することなく、単に加熱するという簡便な方法で、種々のメタロシリケートを合成でき、また、層状ケイ酸塩の基本骨格構造を生かしたままメタロシリケートに転換することが可能な、従来の水熱合成法とは全く異なるゼオライト合成法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的に適合するメタロシリケート合成法について鋭意検討した結果、層状ケイ酸塩にテトラメチルアンモニウム塩などの有機結晶化調整剤を混合し、圧力容器中で自己圧下加熱することにより、テトラメチルアンモニウム陽イオンなどを構造中に含む新規な結晶性マイクロポラスアルカリ金属シリケートが得られることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明によれば、第一に、化学組成が下記一般式（I）

表1-1

| d | 相対強度 |
|-------------|------|
| 10.18 ± 0.3 | vs |
| 8.26 ± 0.2 | m |
| 7.28 ± 0.15 | m |
| 6.92 ± 0.1 | s |
| 6.36 ± 0.1 | s |
| 5.77 ± 0.1 | s |
| 5.60 ± 0.05 | m |
| 5.03 ± 0.05 | m |
| 4.83 ± 0.04 | s |
| 4.68 ± 0.04 | s |
| 4.35 ± 0.04 | s |
| 4.22 ± 0.04 | s |
| 4.14 ± 0.04 | vs |
| 3.91 ± 0.04 | vs |
| 3.79 ± 0.04 | vs |
| 3.64 ± 0.04 | s |
| 3.60 ± 0.04 | s |
| 3.47 ± 0.04 | vs |
| 3.30 ± 0.04 | s |
| 3.20 ± 0.04 | s |
| 3.10 ± 0.04 | m |
| 3.05 ± 0.04 | m |
| 2.97 ± 0.04 | m |

【0010】

【表4】

5
表1-2

| d | 相対強度 |
|-------------|------|
| 9.11 ± 0.3 | vs |
| 8.29 ± 0.15 | m |
| 6.85 ± 0.1 | vs |
| 6.50 ± 0.08 | m |
| 6.12 ± 0.05 | s |
| 5.51 ± 0.04 | s |
| 4.85 ± 0.04 | m |
| 4.58 ± 0.04 | m |
| 4.45 ± 0.04 | s |
| 4.35 ± 0.03 | s |
| 4.10 ± 0.03 | s |
| 3.87 ± 0.03 | s |
| 3.68 ± 0.03 | s |
| 3.43 ± 0.03 | vs |
| 3.31 ± 0.03 | s |
| 3.25 ± 0.03 | s |

【0011】(表中、dは面間隔を表わす。また、m＝中位相対強度、s＝強い相対強度、vs＝極めて強い相対強度を意味する。)

第二に、第一の発明において、ケイ素8員環以上の大きさの開口部を有する細孔を有する結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートが提供される。第三に、第一又は第二の発明において、前記一般式(I)中のTがB、Al、Ga、Ti、Fe、V、Co、Sn、Zn、Mn、Ni、Cu及びCrから選ばれた少なくとも一種の金属陽イオンである結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートが提供される。第四に、第一乃至第三の発明の何れかにおいて、前記一般式(I)中のxが0である結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートが提供される。第五に、第一乃至第四の発明の何れかにおいて、前記一般式(I)中のMがNaである結晶性結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートが提供される。第六に、第一乃至第五の何れかの発明で得られる結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートからなる分離吸着剤が提供される。第七に、結晶性層状アルカリ金属メタロシリケートの層間に層間作用剤を含有させ、次いで、加熱することを特徴とする結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法が提供される。第八に、第七の発明において、加熱が水の不存在下で行われることを特徴とする結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法が提供される。第九に、第七又は第八の発明において、

結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートが、第一乃至五から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法が提供される。第十に、第七乃至第八の何れかの発明において、層間作用剤が、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などの四級アルキルアンモニウム塩及びアミン類、ホスホニウムイオン(R_4P^+ ：Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基)から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする結晶性マイクロポー

ラスアルカリ金属メタロシリケートの製造方法が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】一般的に、本発明の結晶性マイクロポーラスアルカリ金属シリケートの製造方法を説明すると、原料として層状ケイ酸塩を用い、その層間内に層間作用剤をイオン交換またはインターカレーションにより導入し、層間作用剤含有層状ケイ酸塩を合成する。次いで、この層間作用剤含有層状ケイ酸塩を加熱処理し、層間同士を結合させ結晶性マイクロポーラスアルカリ金属シリケートを製造する。加熱処理に当たっては水の不存在下で行うことが望ましい。

【0013】本発明方法の原料であるケイ酸塩として

は、 $(Na \cdot 2H_2O)_2 \cdot H_2[Si_xO_{(2x+2)}] \cdot yH_2O$ (II) で表される層状ケイ酸塩が好ましく使用される。具体的にはMakatite、Kanemite、Octasilicate、Magadiite、Kenyaiteなどが用いられるが、好ましくはMagadiiteである。

【0014】層間作用剤としては、層間内にアクセスできるものであり、層間を広げられるものとしての作用を有するものであれば、従来公知のものが全て使用できる。例えば、このような化合物としては、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などの四級アルキルアンモニウム塩及びアミン類、ホスホニウムイオン(R_4P^+ ：Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基)などが挙げられる。本発明で好ましく使用される層間作用剤は、テトラメチルアンモニウム塩である。

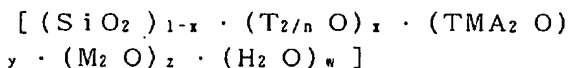
【0015】また、この製造方法における反応成分とその反応モル比は、上記の目的とする一般式(I)で表される、メタロシリケートの組成によって適宜定めればよい。ケイ酸塩からの結晶性マイクロポーラスアルカリ金属シリケートへの反応は、水が存在しない状態で加熱処理をすればよく、ガラスアンブルや金属製密閉容器などの反応容器を用いることにより、簡便に行うことができる。加熱温度に特に制限はないが、好ましくは80～250℃、より好ましくは100～180℃、反応時間は、好ましくは3時間～360日、より好ましくは1日～100日である。

【0016】図1は、前記方法で得られる本発明の代表的なマイクロポーラス結晶の概念図を示すものであり、図中1は層状骨格構造部、2は層間水やNaイオンなどを含んだ2次元層間部であり、3が層状骨格内に存在するTMA(テトラメチルアンモニウム)イオンなどの層間作用剤である。2次元層間部の層間水を除去することにより層間が収縮し、層同士が末端シラノール基を介して直接結合することが可能となる。すなわち、層状骨格を壊すことなく繋げるにより、ゼオライト骨格を形成するユニットを創り上げることができ、層状骨格がゼオ

ライト骨格を創り上げる部品として使用されることになる。更に、層状骨格内に層間をはさんで向かい合って存在するTMAイオンやNaイオンをゼオライトユニット内に包接することもできるため(図中4)、たとえば、ソーダライトケージ中にTMAを閉じこめたり、Na₄3⁺クラスターなどを生成させることができる。したがって、有害有機分子や放射性元素の封じ込めに使用できる。

【0017】本発明方法によれば、たとえば、次のような新規な結晶性マイクロポーラスを得ることができる。

(1) 化学組成が下記一般式(I)



(式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、Tは価数が2以上5以下の金属陽イオン、nはTで表される金属陽イオンの価数、MはNa、K、Liなどのアルカリ金属陽イオンを表し、xは0≤x≤1.0、yは0.05≤y≤0.2、zは0.02≤z≤0.25、wは0≤w≤2.0の数である。)で表され、シリケート及びTからなる骨格構造を有し、かつ粉末X線回折パターンにおけるdの回折面間隔が少なくとも前記表1-1又は表1-2に記載されたものであることを特徴とする結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

(2) ケイ素8員環以上の大きさの開口部を有する細孔を有することを特徴とする上記(1)記載の結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

(3) 前記一般式(I)中のTがB、Al、Ga、Ti、Fe、V、Co、Sn、Zn、Mn、Ni、Cu及びCrから選ばれた少なくとも一種の金属陽イオンである上記(1)又は(2)記載の結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

(4) 前記一般式(I)中のxが0である上記(3)記載の結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

(5) 前記一般式(I)中のMがNaである上記

(3)記載の結晶性結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケート。

【0018】上記(1)～(5)に記載された結晶性マイクロポーラスアルカリ金属メタロシリケートは、規則的に配列した分子レベルの細孔を有し、それが三次元的に繋がった構造を有することから、分子ふるいとしての機能を有するばかりでなく、分離吸着剤、固体酸触媒、イオン交換剤材料として極めて有用な物質である。

【0019】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき、更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、粉末X線回折パターンはマックスサイエンス社MXP18を使用し、CuKα線を用いて、0.02°間隔のステップスキャンにより得た。化学分析はC、H、及

びNは燃焼法により行った。また、熱重量分析はマックスサイエンス社TGDTA2000を使用した。窒素吸着等温線は、日本ベル社製ベルソープ36により、77Kにて測定した。

【0020】実施例1

Na型のマガディアイト(商品名:Clariant Tokuyama SKS-2)を5.0g取り、0.1規定の塩酸水溶液に加えた後、室温で2時間放置した。その後、濾過して固液分離し、固体分をイオン交換水で充分洗浄することにより、H型のマガディアイト(H-Magadiite)を得た。このH-Magadiiteは、40℃で24時間乾燥後の重量が4.2gであった。次に、H-Magadiiteを1.0g取り、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAOH、東京化成工業(株):25wt%水溶液)2.3gを加え、130℃に加熱して20時間保持した。その後、濾過して固液分離し、固体分をイオン交換水で充分洗浄することにより、TMA型のマガディアイト(TMA-Magadiite)を得た。このTMA-Magadiiteを40℃で24時間乾燥した粉末1.0gをParr社製テフロン(登録商標)内筒を有するオートクレーブNo.4749(内容積23ml)に移し、150℃で5日間加熱処理した。この生成物は前記表1-1に示すような強度データに特徴づけられる粉末X線回折パターンを与えた(以下、この生成物をFLS-1と略記する)。このFLS-1は化学分析により11.60wt%のC、3.03wt%のN、3.85wt%のHを含んでいた。なお、TMA-Magadiiteを40℃で24時間乾燥した粉末を熱重量分析したところ、150～240℃近辺に現れる層間水に由来する重量減少は約13wt%であった。

【0021】次に、FLS-1を蒸発皿に取り、空気中にて焼成した。焼成速度は毎分3℃とし、焼成温度は250、300、400、500、700、800、910℃とした。所定の温度に到達してから、20時間保持した後、室温まで放置冷却した。その結果、250及び300℃で焼成した生成物は、前記表1-1に示したX線回折ピークを与えた。すなわち、FLS-1と同一生成物であったが、400～800℃で焼成した生成物は、前記表1-2に示すような強度データに特徴づけられる粉末X線回折パターンを与えた(以下、この生成物をFLS-2と略記する)。また、このFLS-2の化学分析を行った結果、C、H、N元素はいずれも検出限界以下の値であった。なお、910℃で焼成した生成物は、非晶質シリカのX線回折パターンを示した。

【0022】図2に上記FLS-1及びFLS-2の窒素脱・吸着等温線を示す。FLS-1は(図中のa)、FLS-2(図中のb)に比べて吸着容量が少なく、BET比表面積はFLS-1が90m²/gであったのに対して、FLS-2は475m²/gであった。なお、図2において、いずれも、上が脱着等温線、下が吸着等温線である。図3には、出発原料であるNa-マガディアイト、FLS-1及びFLS-2の

電子顕微鏡写真像を示す。いずれも、1～2mmの薄い鱗片状の結晶形態であり、H型への処理及び焼成処理による結晶形態の変化はほとんど見られなかった。このことから、本発明においてはケイ酸塩の層状構造が基本的に保持されたまま相変化した、いわゆるトボタクテックな相変化でFLS-1及びFLS-2が生成しているものと推定される。

【0023】実施例2

実施例1において、TMA-Magadiiteを合成するのに、室温で20時間保持した以外は同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1及びFLS-2が生成物として得られた。

【0024】実施例3

実施例1において、FLS-1を合成するのに、170℃で3日間の加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1及びFLS-2が生成物として得られた。

【0025】実施例4

実施例1において、FLS-1を合成するのに、180℃で1日間の加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1及びFLS-2が生成物として得られた。

【0026】実施例5

実施例1において、FLS-1を合成するのに、180℃で1日間の加熱処理及び水を0.5g加えた以外は同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1及びFLS-2が生成物として得られた。

【0027】実施例6

実施例1において、FLS-1を合成するのに、180℃で1日間の加熱処理及び水を1.0g加えた以外は同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1及びFLS-2が生成物として得られた。

【0028】実施例7

実施例1において、H-Magadiite 1.0gとTMAOH 2.3gを直接Parr社製テフロン（登録商標）内筒を有するオートクレーブNo. 4749（内容積23ml）に移して、150℃で5日間加熱処理した。本実施例においても、FLS-1及びFLS-2が生成物として得られた。

【0029】実施例8

実施例7において、FLS-1を合成するのに、170℃で3日間加熱処理した以外は、同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1及びFLS-2が生成物として得られた。

【0030】実施例9

実施例7において、FLS-1を合成するのに、180℃で1日間加熱処理した以外は、同一条件で行った。本実施例においても、FLS-1及びFLS-2が生成物として得られた。

【0031】実施例10

（結晶性マイクロポラスアルカリ金属シリケートの製

造）実施例9までと同様な手法で、H-Magadiite 1.0gとTMAOH（テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド）0.5g～2.8gを直接Parr社製テフロン（登録商標）内筒を有するオートクレーブNo. 4749（内容積23ml）に移して、150℃で1～5日間加熱処理した。生成物を水洗・乾燥することにより、粉末X線回折パターンにおけるdの回折面間隔が下記表5～12に記載されたものであることを特徴とする結晶マイクロポラスアルカリ金属メタロシリケートが得られた。

【0032】

【表5】

| d | 相対強度 |
|---------|------|
| 5.23563 | ■ |
| 4.67216 | ■ |
| 4.05124 | ■ |
| 3.86775 | ■ |
| 3.43753 | ■ |
| 3.16198 | ■ |
| 3.06205 | ■ |
| 2.79813 | vs |
| 2.77143 | vs |
| 2.70205 | vs |
| 2.62284 | ■ |
| 2.51450 | ■ |
| 2.28837 | ■ |
| 2.24890 | ■ |
| 2.21434 | ■ |
| 2.13803 | ■ |
| 2.05945 | ■ |
| 2.02662 | ■ |
| 1.99688 | ■ |
| 1.93432 | ■ |
| 1.88261 | ■ |
| 1.86012 | ■ |
| 1.83639 | ■ |

【0033】

【表6】

(7)

特開2003-73115

1 1

| d | 相对强度 |
|---------|------|
| 6.60831 | m |
| 5.80298 | s |
| 5.50660 | s |
| 5.25894 | s |
| 4.21968 | m |
| 4.11063 | m |
| 3.89121 | m |
| 3.62879 | m |
| 3.43971 | m |
| 3.22252 | m |
| 3.07415 | s |
| 2.99801 | m |
| 2.82088 | m |
| 2.78687 | vs |
| 2.74640 | vs |
| 2.62231 | vs |
| 2.53444 | m |
| 2.51956 | m |
| 2.43632 | m |
| 2.30081 | m |
| 2.20775 | s |
| 2.19237 | m |
| 2.11959 | s |
| 2.08313 | m |
| 2.04943 | s |
| 2.03361 | m |
| 1.99922 | m |
| 1.96494 | m |
| 1.82911 | m |

【0034】

【表7】

| d | 相对强度 |
|---------|------|
| 4.79615 | m |
| 4.15265 | vs |
| 3.95726 | vs |
| 3.50454 | s |
| 3.22778 | vs |
| 3.13739 | vs |
| 2.93065 | s |
| 2.86346 | vs |
| 2.82823 | vs |
| 2.76692 | vs |
| 2.33668 | s |
| 2.30221 | s |
| 2.26638 | s |
| 2.17123 | s |
| 2.09893 | vs |
| 2.07453 | vs |
| 1.97736 | vs |
| 1.92349 | vs |
| 1.90364 | s |
| 1.87287 | vs |
| 1.85829 | s |
| 1.83705 | vs |

【0035】

【表8】

1 2

| d | 相对强度 |
|---------|------|
| 4.89870 | s |
| 4.24022 | vs |
| 4.07037 | vs |
| 3.66290 | s |
| 3.36103 | s |
| 3.20314 | vs |
| 2.93328 | vs |
| 2.82453 | vs |
| 2.77032 | m |
| 2.44577 | m |
| 2.41009 | m |
| 2.31945 | s |
| 2.23596 | vs |
| 2.18311 | s |
| 2.11778 | s |
| 2.03324 | vs |
| 1.97705 | vs |
| 1.94062 | vs |
| 1.87840 | vs |
| 1.84868 | vs |
| 1.83275 | vs |

10

【0036】

【表9】

20

| d | 相对强度 |
|----------|------|
| 11.47346 | s |
| 8.25883 | m |
| 6.25138 | m |
| 5.73021 | s |
| 5.49438 | m |
| 4.42268 | m |
| 4.22280 | s |
| 4.12568 | m |
| 4.06312 | m |
| 3.89567 | vs |
| 3.81464 | s |
| 3.64566 | m |
| 3.51129 | vs |
| 3.25625 | s |
| 3.12597 | m |
| 3.06464 | s |
| 3.01398 | m |
| 2.92278 | m |
| 2.88687 | m |
| 2.85885 | m |
| 2.82324 | m |
| 2.79471 | m |
| 2.74311 | s |
| 2.71578 | m |
| 2.57733 | m |
| 2.51706 | m |
| 2.44283 | m |
| 2.41712 | m |
| 2.33322 | m |
| 2.20936 | m |
| 2.18753 | m |
| 2.16849 | m |
| 2.14846 | m |
| 2.13469 | m |
| 2.08258 | m |
| 1.95987 | m |
| 1.92425 | m |
| 1.90616 | m |
| 1.84680 | m |

30

40

【0037】

【表10】

13

| d | 相対強度 |
|----------|------|
| 14.01711 | vs |
| 8.06351 | m |
| 6.11252 | m |
| 5.78556 | m |
| 5.34089 | s |
| 4.88342 | vs |
| 4.69927 | m |
| 4.45937 | s |
| 4.28608 | m |
| 4.20774 | m |
| 4.03006 | m |
| 3.91504 | s |
| 3.85400 | s |
| 3.61320 | s |
| 3.50902 | m |
| 3.39939 | vs |
| 3.30694 | m |
| 3.13097 | s |
| 3.06365 | s |
| 2.99559 | m |
| 2.88809 | m |
| 2.82384 | m |
| 2.79872 | m |
| 2.69075 | s |
| 2.62371 | m |
| 2.54019 | m |
| 2.45419 | m |
| 2.43878 | m |
| 2.38058 | m |
| 2.25478 | m |
| 2.22655 | m |
| 2.15718 | m |
| 2.12068 | m |
| 2.06459 | m |
| 2.00706 | m |
| 1.95212 | m |
| 1.91891 | m |
| 1.90220 | m |
| 1.89270 | m |
| 1.86195 | m |

【0038】

【表11】

| d | 相対強度 |
|---------|------|
| 8.18848 | m |
| 5.27239 | m |
| 4.07728 | m |
| 3.89020 | m |
| 3.50843 | m |
| 3.45385 | s |
| 3.18005 | s |
| 3.07793 | s |
| 2.80936 | vs |
| 2.78250 | vs |
| 2.71242 | vs |
| 2.63185 | s |
| 2.52372 | m |
| 2.29591 | m |
| 2.25594 | s |
| 2.22334 | m |
| 2.14400 | m |
| 2.13117 | m |
| 2.06521 | m |
| 2.03315 | m |
| 2.00133 | m |
| 1.94020 | s |
| 1.88735 | s |
| 1.86472 | m |
| 1.84073 | vs |

【0039】

14

【表12】

| d | 相対強度 |
|---------|------|
| 8.10534 | m |
| 5.23617 | m |
| 4.68313 | m |
| 4.05394 | m |
| 3.86844 | s |
| 3.49133 | m |
| 3.43267 | vs |
| 3.29730 | s |
| 3.24255 | m |
| 3.16140 | s |
| 3.12670 | s |
| 3.06478 | vs |
| 2.96660 | s |
| 2.82863 | s |
| 2.79867 | vs |
| 2.76838 | vs |
| 2.70319 | vs |
| 2.62001 | vs |
| 2.51526 | m |
| 2.28639 | m |
| 2.24916 | s |
| 2.21548 | m |
| 2.13755 | m |
| 2.05621 | m |
| 2.02741 | m |
| 1.99304 | m |
| 1.93409 | s |
| 1.88145 | s |
| 1.86086 | m |
| 1.83381 | vs |

【0040】(表中、dは面間隔を表わす(単位はオン
グストローム)。また、相対強度をm=中位、s=強
い、vs=極めて強い、として表記した。)

【0041】

【発明の効果】本発明の結晶性マイクロポラスアルカリ
金属シリケートの製造法は、層状ケイ酸塩の層間の2次
元空間に、たとえば、TRA(テトラアルキルアンモニ
ウム塩)などの層間作用剤を導入した後、加熱するだけ
で層状骨格を壊すことなく、ゼオライト等のマイクロポ
ラス材料に転換できる点で、分子工学的な手法といえ
る。従来の水熱合成法では、大量の水が存在するため使
用できるTRAは水との相互作用や溶解度の関係から、
使用できる有機結晶化調整剤には限界がある。一方、層
状ケイ酸塩へのTRAの導入は2次元空間であるがため
により容易となる。本発明に係る新規な結晶性マイクロ
ポラスアルカリ金属メタロシリケートは、規則的に配列
した分子レベルの細孔を有し、それが三次元的に繋がっ
た構造を有することから、分子ふるいとしての機能を有
するばかりでなく、分離吸着剤、固体酸触媒、イオン交
換剤材料として極めて有用な物質である。また、実際に
種々の酸化物クラスターや有機物架橋剤を導入し、層間
架橋することも可能である。更に、層間の末端シラノー
ル基同士を縮合させることでゼオライトのビルディング
ユニットを構築できるので、その中にゲストとなる原子
や分子を安定に閉じこめることができるだけでなく、
更に新規なゼオライトやメソポラスシリケート等の高
機能多孔質材料が得られることが期待される。

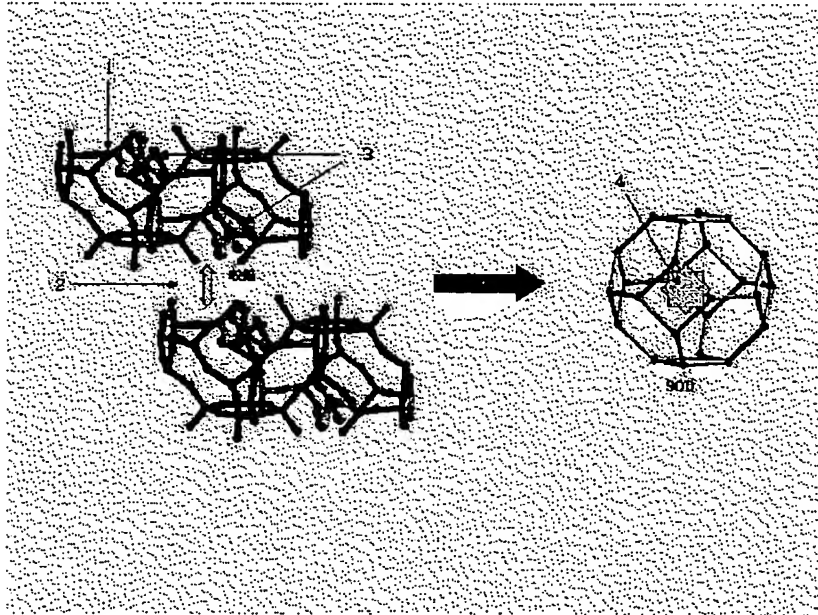
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一般式(1)で表されるマイクロポーラス結晶の概念図を示すものである。

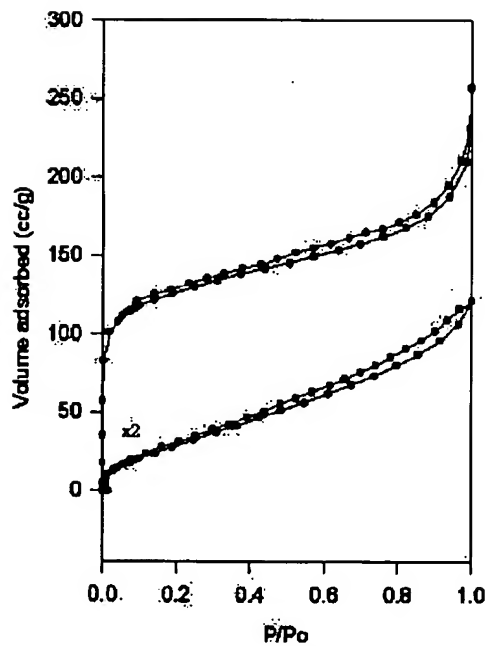
【図2】本発明で得られたFLS-1及びFLS-2の窒素脱・吸着等温線である。

【図3】(a)はNa-Magadiiteの電子顕微鏡写真であり、(b)は本発明で得られたFLS-1の電子顕微鏡写真であり、(c)は本発明で得られたFLS-2の電子顕微鏡写真である。

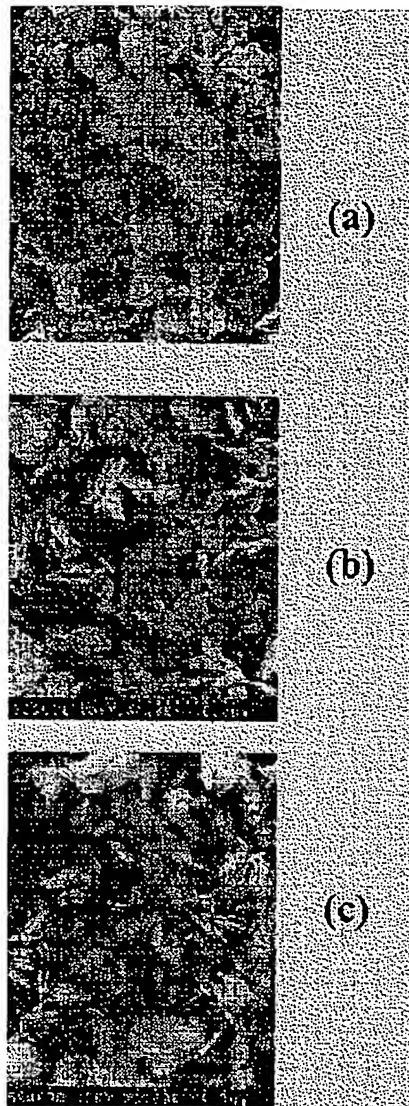
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 水上 富士夫
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号
独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
ンター内

(72)発明者 ファティ クーリー
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号
独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
ンター内

(72)発明者 池田 卓史
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号
独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
ンター内

Fターム(参考) 4G066 AA62B AA66A AB09A AB13A
AB19A AE10B BA31 EA01
FA03 FA22 FA34 FA37
4G073 BA03 BA04 BA05 BA20 BA24
BA28 BA32 BA36 BA40 BA44
BA48 BA52 BA56 BA57 BA58
BA65 BB48 BB63 BB69 BD16
CA06 CB03 UA06